

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/46097 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 33/02,  
33/027, B05B 17/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12804

(22) Internationales Anmeldeatum: 6. November 2001 (06.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 59 594.4 30. November 2000 (30.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SOLARWORLD AKTIENGESELLSCHAFT

[DE/DE]; Kurt-Schumacher-Strasse 8-9, 53113 Bonn (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLOCK, Hans-Dieter [DE/DE]; Biesenbach 49, 51381 Leverkusen (DE). KRÄUTER, Udo [DE/DE]; Völklinger Strasse 24, 51375 Leverkusen (DE). SCHRECKENBERG, Peter [DE/DE]; Brünyweg 10, 28277 Bremen (DE).

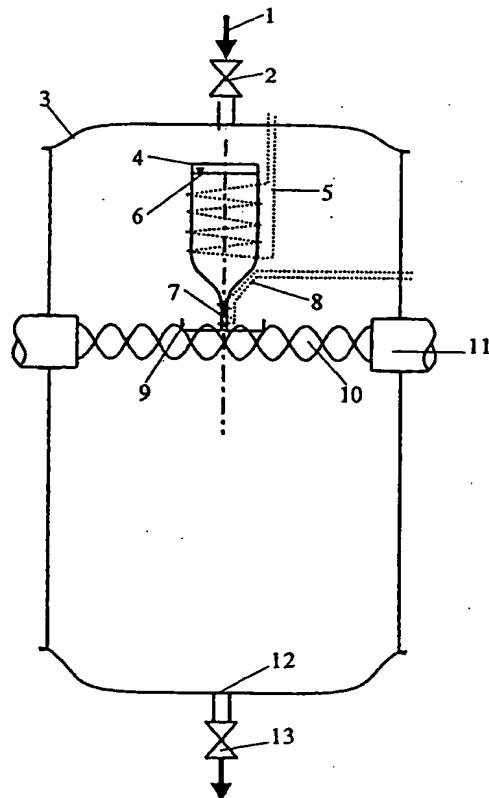
(74) Anwalt: RAU, Albrecht; Rau, Schneck & Hübner, Königstr. 2, 90402 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING GLOBULAR GRAINS OF HIGH-PURITY SILICON HAVING A DIAMETER OF BETWEEN 50 µM AND 300 µM, AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG GLOBULÄRER KÖRNER AUS REINST-SILI-  
ZIUM MIT DURCHMESSERN VON 50 µM BIS 300 µM UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for producing globular grains of high-purity silicon by atomising a silicon melt (6) in an ultrasonic field (10). Globular grains having a grain size of between 50 µm and 300 µm can be produced by means of said method and device and can be used to separate high-purity silicon from silane in the fluid bed. The silicon melt (6) is fed into the ultrasonic field (10) at a distance of <50 mm in relation to a field node, and the atomised silicon leaves the ultrasonic field (10) at a temperature close to the liquidus point. The invention also relates to a use of the product produced according to the inventive method or using the inventive device, as particles for producing high-purity silicon from silane in a fluid bed.

(57) Zusammenfassung: Dargestellt und beschrieben sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung globulärer Körner aus Reinst-Silizium durch Zerstäuben einer Siliziumschmelze (6) in einem Ultraschallfeld (10) mit denen globuläre Körner mit einer Korngrösse von 50 µm, die als Saatgut zur Abscheidung von Reinst-Silizium aus Silan im Wirbelbett verwendet werden können, erzeugt werden. Dazu wird die Siliziumschmelze (6) mit einem Abstand von <50 mm zu einem Feldknoten in das Ultraschallfeld (10) aufgegeben, wobei das zerstäubte Silizium das Ultraschallfeld (10) mit einer Temperatur nahe des Liquiduspunktes verlässt. Des weiteren ist eine Verwendung des gemäss dem Verfahren oder mit der Vorrichtung erzeugten Produkts als Saatpartikeln zur Herstellung von hochreinem Silizium aus Silan in einem Wirbelbett beschrieben.

WO 02/46097 A1



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung globulärer Körner aus Reinst-Silizium mit Durchmessern von 50 µm bis 300 µm und ihre Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung globulärer Körner von Reinst-Silizium mit Durchmessern von 50 µm bis 300 µm sowie die Verwendung derselben als Saatgut für die Abscheidung von Reinst-Silizium aus Silan in einem Wirbelbett.

10 Für die Erzeugung von Reinst-Silizium hat sich die thermische Zersetzung von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) an Reinst-Silizium-Saatkörnern im Wirbelbett als ein besonders günstiges Verfahren erwiesen. Bei diesem Prozess wächst das abgeschiedene Silizium auf die Saatkörner auf und vergrößert dieselben. Dieser Vorgang kann ansatzweise oder auch kontinuierlich ausgeführt werden, wobei die Anzahl entnommener Endprodukt-15 Partikeln durch Zufuhr neuer Saatpartikeln aus Reinst-Silizium ersetzt werden muss. Als Endprodukt des Silan-Zersetzungsprozesses werden zumeist Reinst-Silizium-Körner mit Durchmessern von 0,3 mm bis 3 mm gewünscht, da diese Größe besonders gut zum Dosieren und Aufschmelzen geeignet ist. Daraus folgt, dass die einzusetzenden Saatpartikeln eine Größe unterhalb von 0,3 mm, vorzugsweise bis zu 20 einer Größenordnung kleiner als der Durchmesser des gewünschten Endproduktes, aufweisen sollten, einerseits um das Verhältnis Endprodukt : Saatgut möglichst günstig (also möglichst groß) zu gestalten, andererseits um den Austrag als Feinkorn aus dem Wirbelbett klein zu halten. Anzustreben ist also ein Größenbereich der Saatpartikeln von 50 µm bis 300 µm.

25 Solche Saatpartikeln können beispielsweise durch Zerkleinern, insbesondere durch Brechen oder Mahlen von Reinst-Silizium beliebiger Form und Herkunft auf die erforderliche Größe gewonnen werden. In der Patentliteratur sind verschiedene Verfahren zur mechanischen Zerkleinerung von Reinst-Silizium beschrieben:

Es sind Verfahren zu Zerkleinerung von Reinst-Silizium in Strahlmühlen bekannt (DE 42 40 749 A1, US-PS 4,424,199). Diese Verfahren weisen eine hohe Reinheit des Endproduktes auf. Die Zerkleinerung ist aber sehr unspezifisch, so dass noch ein hoher Anteil von Partikelmaterial unterhalb der gewünschten Untergrenze von 50 µm entsteht. Dieses Material ist nicht nutzbar, es stellt einen Verlust dar.

Auch ist die Zerkleinerung von Reinst-Silizium in einem Walzenstuhl bekannt. Der Walzenstuhl ist von den mechanischen Zerkleinerungsorganen für die Aufgabe am besten geeignet. Das Partikelgrößenspektrum des Produktes kann sehr gut auf die Zielgröße eingestellt werden. Problematisch ist aber die Verunreinigung des Endproduktes durch Metallabrieb von der Oberfläche der Mühle. Nur mit aufwendigen Reinigungsverfahren (DE 195 29 518 A1, JP 6-144 822-A) kann das Silizium von dem Metallabrieb befreit werden. Als Alternative wurde eine Mühle mit einer Siliziumwalze in der JP 58-145 611-A beschrieben. Nachteil dieser Konstruktion ist, dass durch die Sprödigkeit der Silizium-Walze keine ausreichende technische Verfügbarkeit der Anlage gewährleistet werden kann.

Auch sind in der Patentliteratur noch verschiedene weitere Verfahren zur Keimpartikelerzeugung beschrieben: Beschuss eines Reinst-Silizium-Targets mit Siliziumpartikeln (US-PS 4,691,866), Mikrowellenzerkleinerung von Reinst-Silizium-Stäben (US-PS 4,565,913), Elektromechanische Zerkleinerung von Silizium-Stäben (DE 195 41 539 A1), Zerkleinerung durch elektrische Entladung (WO 98/07520, DE 195 34 232 A1). Alle Verfahren haben den Nachteil, dass sie sehr unspezifisch zerkleinern, so dass größere Mengen an nicht verwendbarem Feingut entstehen.

Neben dem Zerkleinern von festem Reinst-Silizium ist auch die Zerstäubung einer Reinst-Silizium-Schmelze ein gangbarer Weg zu kleinen Reinst-Silizium-Partikeln. Jedoch ist die gängige Methode der Zerstäubung einer aus einer Düse auslaufenden Reinst-Silizium-Schmelze mit einem seitlich auftreffenden Gasstrahl unwirtschaftlich, da sehr lange Abkühlstrecken benötigt werden. Diese führen zu sehr großen

Apparateabmessungen, die einerseits hohe Investitionen hervorrufen, andererseits nur sehr aufwendig an die geforderten Reinheitsansprüche anzupassen sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung 5 zur Herstellung von Saatpartikeln passender Größe anzugeben, bei dem es möglich ist, ohne Gefahr des Eintrags unerwünschter Verunreinigungen und ohne nennenswerte Stoffverluste Saatpartikel aus Reinst-Silizium beliebiger Herkunft und Größenverteilung zu erzeugen.

10 Dazu wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Schmelze oberhalb eines Feldknotens in das Ultraschallfeld aufgegeben wird, das zerstäubte Silizium das Ultraschallfeld mit einer Temperatur nahe des Liquiduspunktes verlässt, so dass die erstarrten globulären Körner im wesentlichen eine Korngröße von 50 µm bis 300 µm erhalten.

15 Erfindungsgemäß können derartige Reinst-Silizium Saatpartikeln durch Aufschmelzen und Zerstäuben in einem Ultraschallfeld ohne Kontakt mit Fremdstoffen unter Einwirkung starker mechanischer Kräfte und ohne großen Anfall von Partikeln unerwünschter und unbrauchbarer Größe erzeugt werden.

20 Die Zerstäubung eines Strahls eines flüssigen Stoffs, vorzugsweise eines geschmolzenen Metalls, wobei der Strahl durch ein Ultraschallfeld geleitet wird, insbesondere innerhalb eines verdichteten gasförmigen Mediums durch das Ultraschallfeld hindurchgeleitet wird, ist für sich bekannt (DE 37 35 787 C2). Doch 25 entstehen bei diesem bekannten Verfahren globuläre Körner im Durchmesser-Bereich um 0,1 µm und darunter. Des weiteren ist nach dem Stand der Technik in den Apparaturen die geforderte Reinheit der Reinst-Silizium-Saatpartikeln nicht erreichbar.

30 Durch das erfundungsgemäße Verfahren ist es mit dem Halbmetall Silizium möglich, Partikeln mit 50 µm bis 300 µm Durchmesser zu erzeugen. Es treten keine relevanten

Mengen an Feinanteil unterhalb von 50 µm auf. Die Partikeln liegen kugelförmig in der gewünschten Reinheit vor.

5 Als Inertgas werden bevorzugt hochreine Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Edelgas (Argon) oder Stickstoff eingesetzt. Der Gasdruck im Reaktionsraum beträgt vorzugsweise mindestens 2 bis 40 bar, besonders bevorzugt 10 bar.

10 Schließlich schützt die Erfindung eine Verwendung des gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren oder mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung erzeugten Produkts als Saatpartikeln zur Herstellung von hochreinem Silizium aus Silan in einem Wirbelbett, da die der unter Druck betriebene Ultraschall-Zerstäubungseinrichtung entnommenen Reinst-Silizium-Partikeln als solche ohne weitere Nachbehandlungsmaßnahmen zu diesem Zweck einsetzbar sind. Diese Partikeln zeichnen sich durch globuläre Formen, durch kristalline Struktur und hohe Reinheit aus und sind somit 15 besser als bekannte Partikeln als Saatpartikel in Reinst-Silizium-Abscheideprozess geeignet. Selbstverständlich kann gewünschtenfalls eine weitere Klassierung oder sonstige Eingrenzung der Korngröße vor einem Einsatz vorgenommen werden.

20 Die Erfindung ist nachfolgend anhand einer ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. In der einzigen Figur ist schematisch der apparative Aufbau einer erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt.

25 Silizium 1 gelangt über eine geeignete Eintragvorrichtung, im Beispiel ein Feststoffventil 2, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen in einem Druckbehälter 3 befindlichen Schmelzriegel 4. Das Feststoffventil 2 und die nicht näher dargestellten Zuleitungen sind so ausgeführt, dass keine Kontamination des Siliziums 1 stattfinden kann. Im Schmelzriegel 4, der vorzugsweise aus Graphit oder Siliziumcarbid (SiC) besteht oder einen Liner aus Quarzglas hat, wird das Silizium 1 mit Hilfe einer Heizung 5 aufgeschmolzen. Der Druck oberhalb der Schmelzeoberfläche entspricht mindestens dem Druck im Inneren des Druckbehälters 3 und liegt vorzugsweise zwischen 30 2 und 40 bar.

Der Druckbehälter 3 ist mit hochreinem Gas, vorzugsweise Wasserstoff, Edelgas (Argon) oder Stickstoff, gefüllt, damit eine Kontamination des Siliziums ausgeschlossen werden kann. Das mittlerweile als Schmelze 6 vorliegende Silizium läuft 5 durch eine Kapillare 7 aus dem Schmelziegel 4 aus. Die Kapillare 7 besteht vorzugsweise aus Graphit oder SiC, sie wird mit einer Heizung 8 auf einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Siliziums gehalten. Die Heizspirale der Heizung 8 ist mit einem Hitzeschild 9 versehen. Der Hitzeschild 9 besteht aus einem Material, welches keine Verunreinigungen im Silizium erzeugt, vorzugsweise aus 10 Graphit oder SiC. Die Heizung 8 schützt die Kapillare 7 vor dem Einfrieren, der Hitzeschild 9 verringert die Abkühlung durch das Ultraschallfeld 10 und verhindert den Kontakt zwischen Schmelzettropfen und Heizspirale.

Der aus der Kapillaren 7 auslaufende Schmelzestrahl fließt direkt in einen Feldknoten des Ultraschallfeldes 10. An dieser Stelle wird die Schmelze 6 zerstäubt. Das Ultraschallfeld 10 wird von vorzugsweise zwei in der Verwendung des Druckbehälters 3 diametral gegenüberliegenden Sonotroden 11 erzeugt. Die Schallfrequenz liegt zwischen 5 und 30 kHz, vorzugsweise bei 20 kHz. Die Sonotroden 11 werden im Resonanzbetrieb betrieben. Der Abstand der Sonotroden 11 sollte so weit 20 gewählt werden, dass die Schmelzettropfen nicht mehr im flüssigen Zustand an die Sonotroden 11 gelangen können, vorzugsweise sollte der Abstand größer als neun Feldknoten betragen. Zur Vermeidung von Kontaminationen durch die Sonotroden 11 können diese, vorzugsweise mit SiC, beschichtet werden. Das zerstäubte Silizium kühlte im Ultraschallfeld 10 sehr schnell ab. Die Abmessungen des Druckbehälters 3 25 werden so gewählt, dass das zerstäubte Silizium dessen Wände erst im erstarnten Zustand erreicht.

Um eine Kontamination des Siliziums durch Berührung mit dem Mantel des Druckbehälters 3 zu vermeiden, werden die Wände durch Liner aus Graphit oder Quarzglas 30 oder durch eine geeignete Beschichtung, wie beispielsweise SiC oder entsprechende Auskleidungen abgeschirmt. Der Boden des Druckbehälters 3 ist so geformt, dass die

Siliziumpartikeln zu einem Auslauf 12 gelangen. Über eine Austragsvorrichtung 13, ein geeignetes Ventil oder eine Zellenradschleuse, werden die Siliziumpartikeln kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Druckbehälter 3 ausgeschleust.

5 Die erfindungsgemäße Vorrichtung unterscheidet sich von der in der Patentschrift DE 37 35 787 C2 vorliegenden Konstruktion dadurch, dass die Auslauföffnung des Schmelzestrahles (Spitze der Kapillare 7) sehr nah, bevorzugt < 50 mm, an den mittleren Feldknoten des Ultraschallfeldes 10 positioniert werden kann. Dazu ist, wie erwähnt, die weitere Heizung 8 der Kapillaren 7 sowie der Hitzeschild 9 aus Graphit notwendig. Auf eine seitliche Eindüsung von Gas an den Schmelzestrahl wird verzichtet. Das zerstäubte Silizium verlässt das Ultraschallfeld 10 mit einer Temperatur nahe des Liquiduspunktes. Die Sonotroden 11 müssen in einem sehr weiten Abstand zueinander, vorzugsweise größer als neun Feldknoten, angebracht werden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen des Siliziums können die Sonotroden 11 mit 10 SiC beschichtet werden. Das zerstäubte Silizium ist wesentlich größer als das nach 15 dem Stand der Technik erzeugbare Material.

**Patentansprüche:**

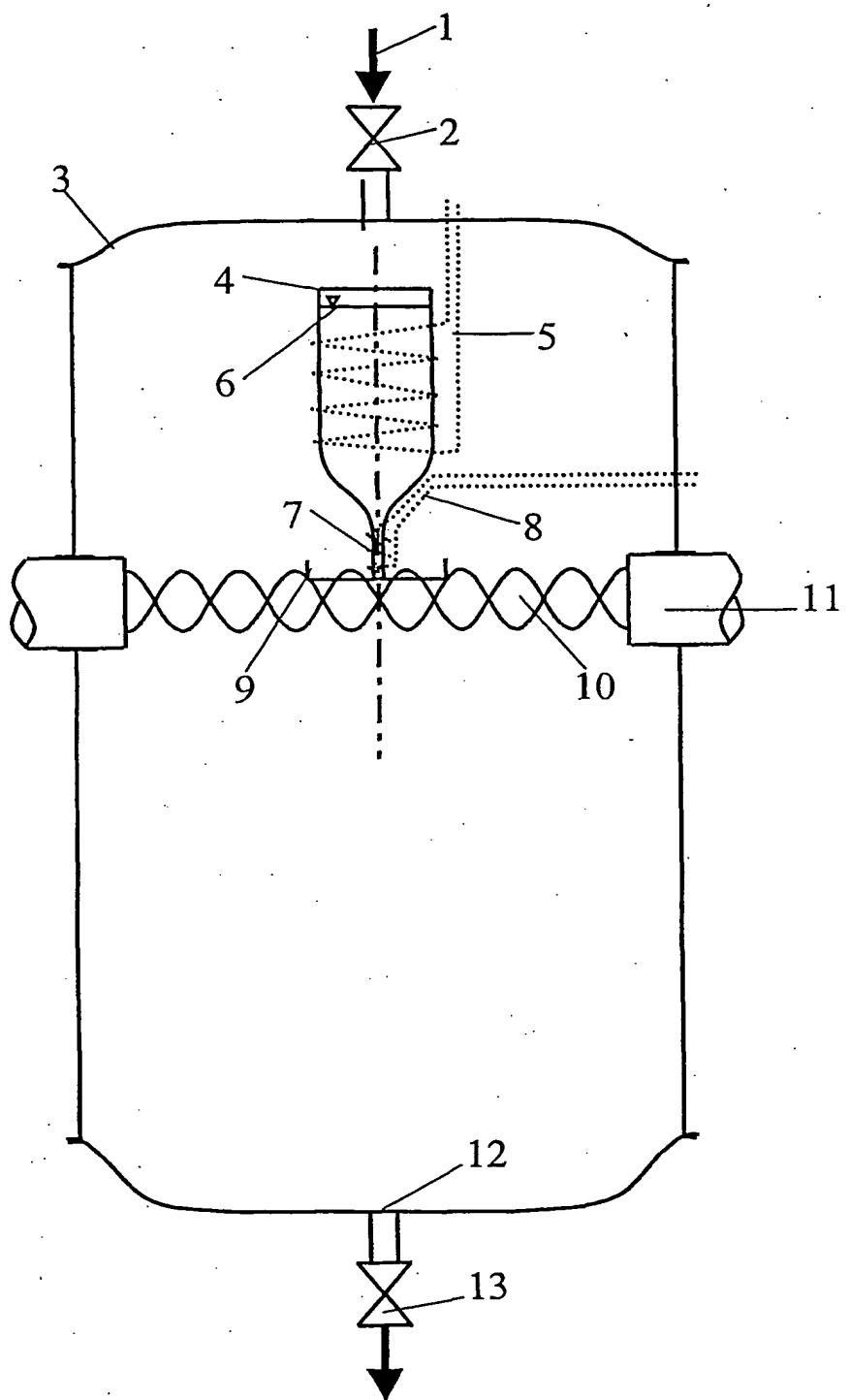
1. Verfahren zur Erzeugung globulärer Körner aus Reinst-Silizium durch Zerstäuben einer Siliziumschmelze in einem Ultraschallfeld innerhalb eines mit Inertgas gefüllten und unter Druck stehenden Raumes, wobei die Schmelze oberhalb eines Feldknotens in das Ultraschallfeld aufgegeben wird, das zerstäubte Silizium das Ultraschallfeld mit einer Temperatur nahe des Liquiduspunktes verlässt, so dass die erstarrten globulären Körner im wesentlichen eine Korngröße von 50 µm bis 300 µm erhalten.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Inertgas hochreine Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Edelgas (Argon) oder Stickstoff eingesetzt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasdruck innerhalb des Raumes 2 bis 40 bar beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasdruck innerhalb des Raumes 10 bar beträgt.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Betrieb der Sonotroden (11) im Resonanzbetrieb erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schallfrequenz des Ultraschallfeldes (10) zwischen 5 kHz und 30 kHz beträgt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schallfrequenz des Ultraschallfeldes (10) 20 kHz beträgt.

8. Vorrichtung zur Erzeugung globulärer Körner aus Reinst-Silizium durch Zerstäuben einer Siliziumschmelze in einem Ultraschallfeld innerhalb eines Inertgas gefüllten und unter Druck stehenden Behälters, in dem sich ein Tiegel zum Schmelzen des Siliziums sowie Sonotroden zur Erzeugung eines Schallfeldes befinden, insbesondere gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufgabe der Schmelze in das Ultraschallfeld (10) durch eine Kapillare (7) erfolgt, der beheizte Bereich vom Ultraschallfeld (10) durch einen Hitzeschild (9) getrennt ist, und alle möglichen Kontaktflächen der globulären Körner im Druckbehälter (3) aus nicht kontaminierendem Material bestehen, mit einem Liner aus nicht kontaminierendem Material ausgekleidet sind oder mit nicht kontaminierendem Material beschichtet sind.  
5
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ultraschallfeld (10) durch mindestens zwei Sonotroden (11) erzeugt wird, die einen Mindestabstand von neun Feldknoten zueinander haben.  
15
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapillare (7) einen Abstand von maximal 50 mm zu einem Feldknoten des Ultraschallfeldes (10) hat.  
20
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapillare (7) mit einer zusätzlichen Heizvorrichtung (8) versehen ist.
- 25 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Wandungen des Druckbehälters (3) zum Zerstäubungsbereich so gewählt wird, dass die globulären Körner vollständig erstarrt sind, bevor sie auf die besagten Wandungen treffen.

- 9 -

13. Vorrichtung nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht kontaminierendes Material Graphit, Siliziumcarbid oder Quarzglas verwendet wird.
- 5 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Silizium dem beheizten Schmelztiegel (4) durch ein Feststoffventil (2) zugeführt wird.
- 10 15. Vorrichtung nach Anspruch 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden des Druckbehälters (3) zum Austrag des Reinst-Siliziums mit einer Austragsvorrichtung (13) versehen ist.
- 15 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Austragsvorrichtung (13) eine Zellenradschleuse vorhanden ist.
- 20 17. Verwendung des gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder mit der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 16 erzeugten Produkts als Saatpartikeln zur Herstellung von hochreinem Silizium aus Silan in einem Wirbelbett.

- 1/1 -



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 01/12804A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B33/02 C01B33/027 B05B17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B B05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 308 933 A (BRANSON ULTRASCHALL NIEDERLASSUNG DER EMERSON TECHNOLOGIES GMBH & CO) 29 March 1989 (1989-03-29) the whole document & DE 37 35 787 A 30 March 1989 (1989-03-30) cited in the application ---	1,8-17
A	US 4 883 687 A (GAUTREAUX MARCELIAN F ET AL) 28 November 1989 (1989-11-28) the whole document ---	17
A	US 4 818 495 A (IYA SRIDHAR K) 4 April 1989 (1989-04-04) the whole document ---	17 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2002

Date of mailing of the international search report

15/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.  
PCT/EP 01/12804

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 26 56 330 A (BATTELLE INSTITUT E V) 15 June 1978 (1978-06-15) the whole document ---	8
A	DE 33 42 496 A (SIEMENS AG) 5 June 1985 (1985-06-05) ---	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/12804

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 308933	A	29-03-1989	DE AT DE EP JP US	3735787 A1 61261 T 3861942 D1 0308933 A1 1301810 A 5164198 A	30-03-1989 15-03-1991 11-04-1991 29-03-1989 06-12-1989 17-11-1992
US 4883687	A	28-11-1989	US AT CA DE DE EP JP JP JP US	4820587 A 79601 T 1294755 A1 3781223 D1 3781223 T2 0258027 A2 1966837 C 6102532 B 63129012 A 4784840 A	11-04-1989 15-09-1992 28-01-1992 24-09-1992 17-12-1992 02-03-1988 18-09-1995 14-12-1994 01-06-1988 15-11-1988
US 4818495	A	04-04-1989	CA US	1218218 A1 4684513 A	24-02-1987 04-08-1987
DE 2656330	A	15-06-1978	DE	2656330 A1	15-06-1978
DE 3342496	A	05-06-1985	DE	3342496 A1	05-06-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/12804

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B33/02 C01B33/027 B05B17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B B05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 308 933 A (BRANSON ULTRASCHALL NIEDERLASSUNG DER EMERSON TECHNOLOGIES GMBH & CO) 29. März 1989 (1989-03-29) das ganze Dokument & DE 37 35 787 A 30. März 1989 (1989-03-30) in der Anmeldung erwähnt ---	1,8-17
A	US 4 883 687 A (GAUTREAUX MARCELIAN F ET AL) 28. November 1989 (1989-11-28) das ganze Dokument ---	17
A	US 4 818 495 A (IYA SRIDHAR K) 4. April 1989 (1989-04-04) das ganze Dokument ---	17
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. April 2002	15/04/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Rigondaud, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/12804

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 26 56 330 A (BATTELLE INSTITUT E V) 15. Juni 1978 (1978-06-15) das ganze Dokument ---	8
A	DE 33 42 496 A (SIEMENS AG) 5. Juni 1985 (1985-06-05) ---	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Int'lales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/12804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 308933	A	29-03-1989	DE AT DE EP JP US	3735787 A1 61261 T 3861942 D1 0308933 A1 1301810 A 5164198 A	30-03-1989 15-03-1991 11-04-1991 29-03-1989 06-12-1989 17-11-1992
US 4883687	A	28-11-1989	US AT CA DE DE EP JP JP JP US	4820587 A 79601 T 1294755 A1 3781223 D1 3781223 T2 0258027 A2 1966837 C 6102532 B 63129012 A 4784840 A	11-04-1989 15-09-1992 28-01-1992 24-09-1992 17-12-1992 02-03-1988 18-09-1995 14-12-1994 01-06-1988 15-11-1988
US 4818495	A	04-04-1989	CA US	1218218 A1 4684513 A	24-02-1987 04-08-1987
DE 2656330	A	15-06-1978	DE	2656330 A1	15-06-1978
DE 3342496	A	05-06-1985	DE	3342496 A1	05-06-1985